

Elektronová spektroskopie

Metody spektroskopie elektronů

- ▶ Jedná se o metody spočívající ve vyhodnocování energetických spekter *relativně pomalých elektronů* (energie menší než 10^4 eV)
- ▶ Spektroskopie elektronů poskytuje cenné informace v oblasti *povrchové analýzy* pevných vzorků
- ▶ Metody spektrometrie elektronů se používají především pro analýzu tenkých vrstev pevných látek
- ▶ Atomy na povrchu tenké vrstvy jsou vystaveny elektrickému poli mnohem menšího počtu sousedních atomů než atomy uvnitř krystalu
- ▶ Elektronové energetické stavy atomů povrchové vrstvy mají tudíž některé rysy stavů volných atomů (valenční elektrony obsazují úzké povolené pásy oddělené větším počtem energetických mezer)

Klasifikace metod spektroskopie elektronů

- ▶ Metody využívající *indukované emise elektronů*
 - Emise elektronů je vyvolána působením částic s vysokou energií
 - Emise elektronů je vyvolána tunelovým jevem v přítomnosti elektrostatického pole
- ▶ Metody založené na sledování *změn v paprsku elektronů* při interakci s analyzovanou látkou

Emise elektronů vyvolaná působením fotonů nebo částic

Fotoelektronová spektroskopie (PES)

- ▶ Metoda je založena na využití fotoelektrického jevu (fotoefektu). Principem fotoelektrického jevu je nepružná srážka fotonu s elektronem atomu vázaného v analyzované látce, při níž je elektron emitován do vakua
- ▶ Pro fotoelektrický jev platí vztah mezi energií fotonu a kinetickou energií emitovaného elektronu:

$$h \cdot \nu = E_b + E_{kin} + C$$

- ▶ Závislost proudu fotoelektronů na E_{kin} nebo na E_b je registrována jako *fotoelektronové spektrum*
- ▶ Změřené hodnoty E_b představují ionizační energie příslušných orbitalů
- ▶ Podle způsobu excitace se rozlišují dvě metody :
rentgenová a ultrafialová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

- ▶ Metoda XPS může být využita pro *kvalitativní, kvantitativní i strukturní analýzu*
- ▶ Rentgenové záření má vysokou energii, vede tudíž k *emisi vnitřních elektronů* atomů
- ▶ Excitovány jsou zde elektrony s vazebnými energiemi 0 až 1500 eV. Vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek, je možné provádět jednoznačné určení přítomnosti prvků v libovolné směsi. K překryvu čar jednotlivých prvků zde téměř nedochází.
- ▶ Elektrony jsou emitovány pouze z tenké povrchové vrstvy vzorku
- ▶ Kvantitativní analýzu lze za konstantních podmínek stanovení provést vyhodnocením výšky nebo plochy píku
- ▶ Pro strukturní analýzu lze využít skutečnosti, že vnitřní elektronové orbitály blízké orbitalům valenčním jsou částečně ovlivněny vznikem chemické vazby – dochází k *chemickým posunům*
- ▶ Korelace chemických posunů se změnou náboje může být využita ke stanovení oxidačního čísla atomu a k určení změny polaritativity vazeb
- ▶ Při studiu organických sloučenin pomocí XPS lze rovněž sledovat posuny vyvolané připojením odlišných funkčních skupin na daný atom uhlíku

Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie (UPS)

- ▶ K buzení spekter používá ultrafialové záření, které vyvolává *emisi valenčních elektronů*
- ▶ Spektrální píky leží v oblasti vazebných energií mezi 0 – 40 eV
- ▶ K interpretaci UPS spekter je nutné použít molekulové orbitaly
- ▶ Předností UPS je možnost zachytit vibrační strukturu energetických hladin valenčních elektronů
- ▶ Ve spektrech složitých molekul vzniká velké množství charakteristických pásů, které mohou sloužit jako “otisky prstů”, změřená spektra se srovnávají s databází spekter
- ▶ Hlavní význam UPS spočívá v možnosti přímého měření orbitálních ionizačních energií

Augerova elektronová spektroskopie

- ▶ Excitace vzorku se zde provádí pomocí *fotonů (X-AES)* nebo *elektronů (E-AES)*
- ▶ Při dodání dostatečně vysoké energie vzorku dojde k vytržení elektronu z některé vnitřní hladiny a k okamžitému zaplnění vakance elektronem z hladiny vyšší
- ▶ Přebytečná energie je buď uvolněna emisí fotonu nebo je předána dalšímu elektronu, který může být rovněž emitován (dvojnásobná ionizace atomu), obvykle ze stejné slupky jako elektron, který zaplnil vakanci
- ▶ Pravděpodobnost emise rentgenového záření nebo Augerových elektronů závisí na atomovém čísle sledovaných prvků. Augerova spektroskopie bývá využívána zejména pro lehké atomy. *Augerovo spektrum* je registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii
- ▶ Kinetická energie Augerova elektronu uvolněného ze slupky L je dána vztahem:

$E_{kin} = (E_K - E_L) - E_L - C$; $(E_K - E_L)$ – rozdíl vazebných energií slupek, mezi kterými došlo k přechodu elektronu, E_L – vazebná energie slupky L, z níž byl Augerův elektron uvolněn

- ▶ Energie Augerových elektronů je přímo úměrná atomovému číslu prvku, intenzita pík je úměrná počtu přítomných atomů (kvantitativní analýza)
- ▶ Augerova spektroskopie je velice citlivá metoda pro studium povrchů pevných látek. Rastrovací Augerova mikrosonda poskytuje obraz plošného rozdělení sledovaného prvku. Metoda je vhodná zejména pro analýzu polovodičů, katalyzátorů nebo pro studium koroze

Peningova ionizační elektronová spektroskopie (PIES)

- ▶ Metoda PIES je založena na studiu energetických spekter elektronů, které jsou uvolněny při nepružných srážkách molekul vzorku s excitovaným atomem (nejčastěji He^{*})



- ▶ Při analýze musí být dodržena podmínka, že excitační energie předem dodaná atomům He musí být větší než ionizační energie molekul AB
- ▶ Vedle analýzy energetických spekter uvolněných elektronů lze rovněž analyzovat vznikající ionty (AB⁺ a další), jež mohou být v základním nebo excitovaném stavu
- ▶ Metoda PIES poskytuje doplňující informace k údajům poskytovaným metodou UPS (povaha elektronového stavu vznikajícího iontu, mechanismus kolizního procesu)
- ▶ Peningova ionizační elektronová spektroskopie se používá pro látky v plynném nebo pevném skupenství. Metoda PIES nalézá využití zejména při řešení teoretických otázek srážkových a ionizačních procesů a při studiu procesů adsorpce

Emise elektronů vyvolaná tunelovým jevem

Tunelový jev

- ▶ Při vložení silného elektrického pole $10^9 - 10^{10}$ V/m mezi hrotovou katodu (poloměr hrotu 10^2 nm) a polokulovou anodu dochází k emisi elektronů z katody (tunelový jev). Za přítomnosti homogenního elektrického pole se průběh potenciální energie elektronu v okolí hrotu deformuje za vzniku bariery (v nepřítomnosti pole je konstantní). Přes vzniklý potenciálový val nelze běžně elektrony do vakua vypudit ani při vysoké intenzitě vloženého pole. Uplatňuje se zde ale tunelový efekt umožňující elektronům projít potenciálovým valem.
- ▶ Energie elektronů při průchodu bariérou je konstantní a rovná se energii elektronů v látce. Počet elektronů, které projdou bariérou, je úměrný počtu elektronů na dané elektronové hladině v látce a pravděpodobnosti tunelového jevu:

$$I_E = S_E \cdot p_E$$

I_E – proud elektronů o energii E ; S_E – počet elektronů na dané elektronové hladině (hustota stavu); p_E – pravděpodobnost tunelového jevu

Autoemisní elektronová mikroskopie a spektroskopie

- ▶ Metoda využívající emise elektronů vyvolané tunelovým jevem
- ▶ Při *autoemisní elektronové mikroskopii* se sleduje geometrické rozdělení elektronů z emitující katody
- ▶ Při *autoemisní elektronové spektroskopii* se sleduje energetické spektrum elektronů emitovaných z hrotové katody
- ▶ Uvedenou metodou lze studovat elektronové stavy atomů ve velmi tenké (téměř monomolekulární) povrchové vrstvě
- ▶ Metodu lze použít rovněž pro *studium adsorpce* na povrchu pevných látek

Spektroskopie nepružného elektronového tunelování

- ▶ Při *nepružném* tunelování dochází při průchodu elektronu vrstvou adsorbovaných molekul k ovlivnění jejich vibračních stavů (*elektron ztrácí část své energie*)
- ▶ Energetickou analýzou prošlých elektronů lze vyhodnotit uvedené interakce a sledovat *vibrační* stavy (př. rotační stavy) adsorbovaných molekul
- ▶ Metoda umožňuje proměřovat pásy aktivní v infračerveném i v Ramanově spektru

Změny v paprsku elektronů při interakci s analyzovanou látkou

Rozptyl elektronů

- ▶ Studován je rozptyl elektronů, k němuž dochází při neelastických srážkách elektronů s molekulami plynů nebo s povrchem pevných látek
- ▶ Při neelastických srážkách dochází k excitaci elektronových a vibračních stavů molekul:

$$E_p = E_r + \Delta E$$

E_p – energie primárního elektronového svazku

E_r – energie rozptýleného elektronového paprsku

ΔE – energie potřebná pro excitaci energetických stavů vzorku

Spektroskopie energetických ztrát elektronů (ELS)

- ▶ Rozptyl elektronů je základem metody *spektroskopie energetických ztrát elektronů*
- ▶ Mechanismus interakce elektronů s látkou je jiný než mechanismus absorpce fotonů – platí zde jiná výběrová pravidla – možnost sledovat *přechody zakázané v optické spektrometrii*
- ▶ Metodu lze použít pro studium povrchů pevných látek nebo pro studium plynů
- ▶ Energetické ztráty elektronů lze měřit při průchodu elektronů tenkou folií vzorku nebo při odrazu elektronů od povrchu vzorku
- ▶ Experimentálně zjištěné hodnoty ΔE odpovídají excitacím vibračních přechodů, excitacím valenčních (případně vnitřních) elektronů do vakantních hladin nebo excitacím plasmonů (kolektivních kmitů elektronového plynu v krystalové mříži)
- ▶ Příkladem uplatnění uvedených metod může být studium mechanismu povrchové adsorpce nebo výzkum katalyzátorů

Difrakce pomalých elektronů

- ▶ Difrakce pomalých elektronů povrchy pevných látek je *analogií difrakce rentgenových paprsků* na krystalové mřížce
- ▶ Elektronová tryska poskytuje svazek elektronů s energií od několika desítek do 1000 eV
- ▶ Dopadající elektrony jsou rozptylovány povrchovými vrstvami vzorku elasticky (bez výměny energie, asi 5%) i neelasticky (s výměnou energie)
- ▶ Na detektor jsou přiváděny pouze elasticky rozptýlené elektrony
- ▶ Měření se provádí za vysokého vakua, aby studovaný povrch nebyl znečištěn adsorpcí molekul okolních plynů. Ze získaných difrakčních obrazců lze určit hodnoty parametrů krystalové mřížky

Difrakce elektronů v plynech

- ▶ Difrakce elektronů v plynech je vedle mikrovlnné a infračervené spektrometrie jednou z hlavních metod *určování molekulové geometrie*
- ▶ Elektrony jsou emitovány z elektronové trysky, po urychlení a zaostření dopadají kolmo na vzorek molekul zkoumaného plynu vyletujícího z plynové trysky
- ▶ Následně je elektronový svazek difraktován a registrován (na fotografické desce)
- ▶ Metoda umožňuje měřit délky chemických vazeb s přesností na několik desetin pm, úhly s přesností na 1 až 2 stupně, někdy i lepší

Experimentální uspořádání a instrumentace

EXCITACE

- K excitaci elektronových spekter se používají
- ▶ **zdroje fotonů (rentgenová a UV oblast)**
 - Jako zdroj rentgenového záření se nejčastěji používá *rentgenová lampa*
 - Zdrojem čárového ultrafialového záření jsou *nízkotlaké výbojky (He, Ne, Ar)*
 - ▶ **zdroje nabitých částic (elektronů a iontů)**
 - Zdrojem elektronů bývá nejčastěji *elektronová tryska* emitující elektrony do vakua (termoemisní zdroj – žhavené wolframové vlákno)
 - Zdrojem iontů bývá adaptovaný *iontový zdroj* využívaný v metodě MS, který ionizuje přiváděný zvolený plyn

Analyzátořy elektronů

- ▶ Analyzátořy slouží k rozkladu (disperzi) proudu elektronů podle hodnot jejich *kinetické energie* (nejčastěji se používají elektrostatické analyzátořy)
- ▶ Funkce analyzátořů je založena na působení Lorenzovy síly na elektrony, která vede k vychylování drah elektronových papřsků ve vakuu
- ▶ K soustředění primárních excitačních papřsků elektronů na povrch vzorku slouží *elektronová optika*

Detektory

- ▶ Odezva detektoru musí být dostatečně rychlá a v širokém rozmezí úměrná počtu dopadajících elektronů
- ▶ U rychlých elektronů (energie nad 10^4 eV) lze použít *detektory ionizujícího záření* (proporcionální a Geigerovy–Müllerovy počítače, scintilační a polovodičové detektory)
- ▶ Vhodným detektorem elektronů je *bezokénkový kanálkový elektronásobič*
- ▶ Pomocí metod spektroskopie elektronů se nejčastěji studují pevné vzorky (kompaktní forma, práškový vzorek slisovaný do tablety, film získaný odpařením roztoku)
- ▶ Při měření spekter elektronů je nutné používat *hluboké vakuum* (10^{-5} – 10^{-8} Pa)
- ▶ Provádět lze rovněž analýzu plyných vzorků při tlacích 1 až 10 Pa
- ▶ analýza kapalin je vzhledem k hlubokému vakuu velice obtížná